

HAZAI SZÉNMINTÁK INFRAVÖRÖS SPEKTROSZKÓPIAI VIZSGÁLATA, III.

Írta: SIPOSNÉ KEDVES ÉVA és SIPOS SÁNDOR

Előző dolgozatainkban [1, 2] különböző lelőhelyekről származó különböző korú és szénülesfokú szénmintákon végzett szénanalitikai meghatározásainkról és ugyan-ezen szénmintákról készített infravörös spektroszkópiai felvételekkel kapcsolatos vizsgálatainkról számoltunk be. Az eredmények arra engednek következtetni, hogy a szenek anyagát felépítő vegyületekben található egyes funkciós csoportok döntően befolyásolják a szén kémiai és fizikai viselkedését.

Huminsavak infravörös spektroszkópiai vizsgálatával kapcsolatosan számos irodalmi adat áll rendelkezésre [3—10]. *Napjainkban közzétett eredmények első-sorban a gyakorlati alkalmazhatóság igényeinek megfelelően átalakított termékekre és a mesterségesen előállított huminsavakra vonatkoznak.* A huminsavak teljes kivonása után visszamaradó feltárási maradékkal csak néhány kutató foglalkozott, részben annak mennyiségi és elemi analízis adatait ismertetve a huminsavvizsgálatok kapcsán.

Dolgozatunkban azokról az eredményekről kívánunk beszámolni, amelyek során vizsgáltuk azokat az átalakulásokat, amelyek a szénminták feltárási körülményeinek változtatása során a huminsav, valamint a fel nem tárható maradék szerkezetében bekövetkeztek. Változtattuk a feltárószert minőségét és koncentrációját, a feltárási időt, az alkalmazott nyomás és hőmérséklet állandóan tartása mellett. Mértük a megismételt feltárások útján kivonható huminsav és a fel nem tárható maradék mennyiségét, elkészítettük és értékeltük valamennyi preparátum infravörös spektroszkópiai felvételét.

Vizsgálataink során *Sajószentpéterről* származó átlagmintából állítottunk elő huminsavat és huminsavmentes maradékot.

A feltáráshoz különböző koncentrációjú NaOH és Na_2CO_3 oldatokat használtunk. Mivel a kivonható huminsavak mennyisége nemcsak a feltárási anyag minőségétől és koncentrációjától függ, hanem a bevitt huminsav relatív mennyiségétől, a feltárási időtől, a hőmérséklettől és időtől, ezért ez utóbbi körülményeket állandónak tartottuk. Valamennyi feltárási kísérlet során 100 g porított bányanedves szénmintát mértünk be, 1000 ml feltárási folyadékot használtunk. Vízfürdőn, visszafolyós hűtő alkalmazása mellett 3 órán át forraltuk az anyagot, szűrés után a lúgos humátoldatból a szabad huminsavat 1 n HCl hozzáadásával választottuk le. A huminsav tisztítása vízzel dekantációs mosással történt. Az anyagot centrifugáltuk, a kinyert huminsavat 60 °C-on szárítószekrényben szárítottuk. A főzést minden minta esetén friss lúg hozzáadásával még két alkalommal ismételtük meg.

A huminsavmentes maradéknak a vizsgált szénmintából való kinyerése úgy történt, hogy a huminsav egész mennyiségét egymást követő többszörös főzéssel teljesen kinyertük a szénből, majd vízzel jól kimostuk, szárítottuk és porítottuk.

Nem vizsgáltuk a vízben oldható huminsavakat, a fulvosavakat, amelyek

1. táblázat

A preparátum jelölése	Feltárásszer és koncentráció	A kinyert huminsav mennyisége gr-ban			
		1. főzés	2. főzés	3. főzés	Összesen
I.	NaOH 2 n	8,92	9,11	1,02	19,05
II.	1 n	19,81	10,90	1,85	32,56
III.	0,5 n	24,03	20,51	3,71	48,25
IV.	0,25 n	12,10	13,11	1,11	26,32
V.	0,125 n	8,20	10,49	0,95	18,64
VI.	Na_2CO_3 2 n	6,38	6,95	0,75	14,03
VII.	1 n	7,04	8,15	1,21	16,40
VIII.	0,5 n	5,48	6,41	0,80	12,69
IX.	0,25 n	4,56	5,81	0,69	11,06

a sósavas leválasztáskor a sósavas konyhasós oldatban maradtak és ezt sárgára színezték. A vizsgálatról azért tekintettünk el, mert az igen híg oldatot a nátrium-hidroxid sósavas közömbösítésekor képződött konyhasótól és a főlöslégben levő sósavtól igen körülményes tisztán elválasztani.

A feltárások során nyert huminsavak mennyisége az 1. táblázatban látható.

A számadatok azt bizonyítják, hogy a szénminta huminsav tartalmának jelentős része egymást követő esetenként 3 óráig tartó két főzés útján kinyerhető. Mivel 0,5 n NaOH -l nyerhető az adott körülmények között a maximális huminsav mennyiség ezért ennek a preparátumnak a 3. táblázatban adtuk meg analitikai adatait. Meg kívánjuk jegyezni, hogy más feltáráanyag koncentráció mellett ezen adatok lényeges eltérést nem mutattak, tehát pusztán az elemi analízis adatai alapján különbség nem állapítható meg az egyes preparátumok között.

Az 1. táblázatban feltüntetett eredmények alapján megállapítható, hogy mind a NaOH , mind a Na_2CO_3 esetében a kinyert huminsav mennyisége a feltárá anyag koncentrációjának függvényében egy maximum görbe szerint változik. Ez a görbe a Na_2CO_3 esetében lényegesen laposabb. Az eredmények összhangban vannak a keletkezett anyagok kolloidkémiai viselkedésével, amelyet huminsavak lúgos peptizációjánál [11], valamint a lignin peptizációjánál tapasztaltak [12]. Erre a jelenségre azonban jelen dolgozatunkban nem kívánunk kitérni. A kapott huminsavat Soxhlet készülékben 96%-os alkohollal extraháltuk. A kivonható himatomelánsav mennyisége az összes huminsav 5,21%-a volt. Elvégezve az alkoholokban oldhatatlan huminsav elemi analízisét, azt tapasztaltuk, hogy összetétele nem különbözött lényegesen az összes huminsav összetételétől.

A feltárási maradékot lúgmentesre mostuk, majd 60 °C-on vácuum szárító-szekrényben szárítottuk. Az alkalmazott feltárásszer és koncentrációt, valamint a többször megismételt főzés után visszamaradó huminsavmentes feltárási maradék mennyiségét gr-ban a 2. táblázatban tüntettük fel.

Az adatok alapján megállapítható, hogy azonos koncentrációk mellett NaOH alkalmazása esetén kisebb az oldhatatlan huminsavmentes maradék. Ez a tény arra enged következtetni, hogy a szén anyaga a feltárási körülmények között különböző változásokon megy keresztül. Abban az esetben, ha a feltárást autoklávban magasabb nyomáson és magasabb hőmérsékleten hajtjuk végre, növekszik a huminsavhozam és ezzel egyidejűleg csökken a feltárási maradék [13]. Az adott körülmények között a XII. preparátum tekinthető a legtisztább huminsavmentes maradéknak, ezért ennek analitikai adatai láthatók a 3. táblázatban.

2. táblázat

A preparátum jelölése	Feltárószér és koncentráció	Huminsavmentes maradék mennyisége gr-ban
X.	<i>NaOH</i> 2 <i>n</i>	23,87
XI.	1 <i>n</i>	19,41
XII.	0,5 <i>n</i>	15,02
XIII.	0,25 <i>n</i>	20,85
XIV.	0,125 <i>n</i>	24,9
XV.	<i>Na₂CO₃</i> 2 <i>n</i>	26,41
XVI.	1 <i>n</i>	21,85
XVII.	0,5 <i>n</i>	22,80
XVIII.	0,25 <i>n</i>	23,75

Az elemi analízis adatait száraz és hamumentes anyagra számolva adtuk meg. A kéntartalom meghatározása Eschka módszere szerint történt, összes kéntartalmat jelent, amely az adott minta esetében igen közel áll a kaloriméter bombában meghatározott éghető kénhez. A nitrogéntartalmat Kjeldahl módszerével határoztuk meg. A huminsavmentes maradék adatai között feltűnő a magas hamutartalom, továbbá a nitrogéntartalom csökkenése és a kéntartalom hiánya.

Mivel a klasszikus analitikai módszerek segítségével az egyes preparátumok között jelentős különbségeket nem tapasztaltunk, valamint a lúgos feltárás körülményeinek hatása az analitikai eredmények alapján nem követhető nyomon, elkészítettük mind a huminsavak, mind pedig a feltérési maradékok infravörös spektroszkópiai felvételét. Ismeretes, hogy a nagymolekulájú vegyületek esetében, így a szénkémiái kutatások során sikerült olyan karakterisztikus frekvencia értékeket találni, amelyeknél a megjelenő abszorpciós vonalak nagysága segítségével adott csoportok és kötések jelenléte, valamint ezeknek kvantitatív összefüggései is megállapíthatók.

A preparátumokról Unicam SP—200 típusú spektroszkóppal 650—3800 cm^{-1} hullámhossz tartományban 150 cm^{-1} sebességgel 0,2%-os KBr keverék jelenlétében készítettünk felvételeket. A preparátumok jelölését, valamint a spektrumok karakterisztikus színeksávjait a 4. és 5. táblázat tartalmazza.

Az I. és II. preparátumnál, amelyekenél 2 *n*, ill. 1 *n* NaOH-al, azaz a legto-ményebb lúggal tártuk fel a szénmintát, a huminsav spektrumában az 1040 cm^{-1} tartományban kis csúcsok találhatók. Ez a tartomány a szimmetrikus éterkötésekre

3. táblázat

Minta	Nedves-ség tart. %	Hamu tart. %	Éghető anyag %	Elemi analízis				
				C	H	S	N	O
Szén	13,5	6,25	73,85	66,75	4,31	0,84	2,91	25,75
Huminsav (III)	3,94	3,15	90,85	67,41	4,47	0,80	2,80	24,52
Huminsavmentes maradék (XII)	8,24	15,84	70,15	56,41	4,35	—	1,21	37,93

4. táblázat

A preparátum jelölése	Hullámszám cm^{-1}								
I.	1040	—	—	1380	—	1520	1610	1720	2950 3500
II.	1040	—	—	1380	—	1520	1610	1720	2950 3500
III.	—	1220,	1270	—	—	1520	1610	1720	2950 3500
IV.	—	1220,	1270	—	—	—	1610	1720	2950 3500
V.	—	—	1270	—	—	—	1610	1720	— 3500
VI.	—	—	—	—	1440	1520	1610	1720	2950 3500
VII.	—	—	—	—	—	1520	1610	1720	2950 3500
VIII.	—	—	—	—	—	1520	1610	1720	— 3500
IX.	—	—	—	—	—	—	1610	1720	— 3500

jellemző érték, amely bizonyos cellulóztartalomra enged következtetni, amelyet a töményebb lúgoldatok a fiatal szénből oldatba tudtak vinni. A többi huminsav preparátumnál (III—V), amelyek kivonását kisebb koncentrációjú lúgoldattal végeztük, ez a sáv nem tapasztalható. Kis sávok találhatók ezeknél a preparátumoknál az 1220, ill. 1270 cm^{-1} tartományban, amelyek aromás, vagy telítetlen éterkötésben levő $-\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ felépítésű vegyületekre jellemzők.

Az 1380 cm^{-1} , valamint az 1440 cm^{-1} tartományok a $-\text{CH}_3$ és $-\text{CH}_2-$ csoportok hidrogénatomjaira jellemzők, amelyek lineáris alifás szénhidrogénláncban helyezkednek el. Ezekben a tartományokban az abszorpciós vonalak huminsavak esetében $-\text{OCH}_3$ csoportok jelenlétére vezethetők vissza, maximumuk pedig a $-\text{OCH}_3$ tartalom százalékos mennyiségére enged következtetni. Nem egészen egyértelmű azonban az a tény, hogy ezek a sávok miért csak a legtöményebb NaOH ill. Na_2CO_3 hatására kivont huminsav preparátumoknál fordulhatnak elő.

Az 1520 cm^{-1} hullámszámnál mutatkozó abszorpció az aromás gyűrű jelenlétére jellemző. Azokban a preparátumokban jelenik meg abszorpció ebben a tartományban, amelyek kivonását alkáliák segítségével végeztük. A tiszta lignin spektrumában erős abszorpciót láthatunk ennél a hullámszámnál ugyancsak erős abszorpció látható ebben a tartományban a fiatalok szénmintákból kivont preparátumok esetében. Az abszorpció mértéke a feltároló anyag koncentrációjának csökkenésével párhuzamosan csökken, a IV, V és IX preparátumoknál teljesen hiányzik.

Az 1610 cm^{-1} tartomány széles sávja az aromás gyűrűben keletkező rezgésektől származik, ezen kívül kelátkötések, keto-enol tautóméria és kinoidális szerkezetek

5. táblázat

A preparátum jelölése	Hullámszám cm^{-1}						
X.	—	gyenge sáv	—	1600	—	—	3500
XI.	—	gyenge sáv	—	1600	—	—	3500
XII.	800	1040	1400	1600	2950	—	3500
XIII.	800	1040	1400	1600	2950	—	3500
XIV.	800	1040	1400	1600	2950	—	3500
XV.	860	1040	—	1600	—	—	3500
XVI.	860	1040	1400	1600	—	—	3500
XVII.	860	1040	1400	1600	2950	—	3500
XVIII.	860	1040	1400	1600	2950	—	3500

is lehetnek okai az itt fellépő abszorpciónak. Ez a hullámszám jellemző valamennyi barnaszén mintára — a vizsgálatra is — és megtalálható minden huminsav mintában.

Ugyancsak valamennyi huminsav preparátum (I—IX) spektrumában intenzív sáv található az 1720 cm^{-1} hullámhossz tartományban. Az itt fellépő abszorpció az oxocsoport, aromás aldehyd, telített keton, karbonsavak és más oxo-csoportok jelenlétére mutat. Az abszorpció oka, hogy az alkalikus kivonás során oxidációs folyamatok játszódtak le a feltárás során alkalmazott körülményektől függően. Érdekes megfigyelni, hogy ezen hullámszám környezetében a feltárási maradék spektrumában nem található abszorpció. Ebből következik, hogy a szénmintában megtalálható mindazon vegyületek, amelyek oxidatív úton átalakíthatók alkáliák hatására oldatba mennek.

A 2950 cm^{-1} hullámszámnál található sáv $-\text{CH}_3$, ill. $-\text{CH}_2-$ csoportok jelenlétét bizonyítja, amely a kisebb koncentrációjú oldatokkal kivont huminsavak spektrumából teljesen hiányzik. A koncentráció növekedésével párhuzamosan növekszik az abszorpciós maximum értéke mindkét feltárási anyag esetében. Ez az összefüggés arra enged következtetni, hogy a koncentráció növekedésének arányában növekszik a szenes anyagból kivonható szénhidrogének mennyisége.

A $3200\text{—}3600\text{ cm}^{-1}$ tartomány az erős hidrogénkötésű csoportokra elsősorban a hidroxil-csoportokra jellemző. Valamennyi huminsav preparátum spektrumában széles sáv található a 3500 cm^{-1} hullámszámnál, amely a huminsavak szerkezetében megtalálható számos alkoholos és fenolos $-\text{OH}$ csoport bizonyítéka.

A feltárási maradékok színekében — amint az az 5. táblázatban látható — az első jelentős abszorpciós sáv a $800\text{—}860\text{ cm}^{-1}$ tartományban jelentkezett. Az itt mutatkozó abszorpció a szubsztituált aromás rendszerek jelenlétére vezethető vissza. A X. és XI. preparátum színekéből hiányzik ez a sáv, amely azzal magyarázható, hogy ezen feltárási körülmények között a maradékból eltávozott. Mivel a huminsav preparátumokról készített spektrumokban nem jelentkezett abszorpció ennél a hullámhossz tartománynál, ezek feltehetően a vízben oldódó huminsavakkal a kimosás során eltávoztak, ill. átalakultak.

Az 1040 cm^{-1} tartományban levő sáv minden feltárási maradék preparátum (X—XVIII) spektrumában megtalálható. Igen kis intenzitással fordul elő a X. és XI. preparátum spektrumában. Ez összhangban van az előzőekben tett azon megállapításunkkal, hogy e két preparátum előállításánál alkalmazott nagy lúgkoncentráció a szénminta cellulóztartalmát oldatba vitte.

Az 1400 cm^{-1} hullámszám tartományban az $-\text{OCH}_3$ csoportokra jellemző csúcsoakat találhatjuk azoknál a mintáknál, amelyeket hígabb lúgokkal kezeltünk. Az említettek alapján ezek az oldatok a huminsavakat képző vegyületeket csak részben tudták kioldani és így a $-\text{OCH}_3$ csoportok a lúgos kezelés után is a szenes struktúrában maradtak vissza.

Az 1590 cm^{-1} és 1610 cm^{-1} tartományban mutatkozó abszorpció, amely minden huminsavmentes maradék spektrumában előfordul — hasonlóan a huminsavak mintáihoz — aromás szénhidrogének jelenlétére utal. A lúgos kezelés után számottevő mennyiség maradt a huminsavmentes szenes anyagban.

A 2950 cm^{-1} tartományban levő sávok viszont csak a hígabb lúgokkal feltárt huminsavmentes maradékokban találhatók, ami igen jó összhangban van előző megállapításainkkal, amelyek szerint a töményebb lúgok a szénhidrogéneket — amelyekre ezek a sávok jellemzők — kioldották a szénből.

A 3500 cm^{-1} tartomány a huminsavakhoz hasonlóan itt is minden mintánál megtalálható, ami a maradék szenek $-\text{OH}$ funkciók csoportjainak bizonyítéka.

Az elvégzett kémiai vizsgálatok és az elkészített infravörös abszorpciós spektrum

felvételek alapján a vizsgált szénmintából kivont huminsav és huminsavmentes maradékokkal kapcsolatban a következőkben foglalhatjuk össze észrevételeinket.

A különböző feltárányagok segítségével változó koncentrációk alkalmazása mellett előállított preparátumok között a klasszikus analitikai módszerekkel megadható adatok alapján jelentős különbségek nem tapasztalhatók. Az infravörös spektrumok értékelése alkalmas, gyors módszer a preparátumok jellemzésére, megadja a jellemző kötések és funkciós csoportok minőségét, következtetni lehet azok mennyiségére. A feltárás körülményeinek hatása nyomon követhető, megadja a lehetőséget, hogy a további feldolgozás igényeinek legjobban megfelelő preparátumot állíthassunk elő.

IRODALOM

- [1] SIPOSNÉ KEDVES É., SIPOS S.: Szegedi Tanárképző Főiskola Tudományos Közleményei 207, 1969.
- [2] SIPOS S., SIPOSNÉ KEDVES É.: Szegedi Tanárképző Főiskola Tudományos Közleményei, 157, 1971.
- [3] CANNON, C. G., und SUTHERLAND, G. B. B. M.: Trans Farad. Soc. 41, 279, 1945.
- [4] ELOFSON, R. H.: Canad. J. of Chem. 35, 926, 1957.
- [5] SCHOBINGER, U.: Diss. Zürich, 1958.
- [6] KUMADA, K., und AITZAWA, K.: Sol and Pland Food Tokyo 3, 152, 1958.
- [7] SCHNITZER, M.: Can. Spectr. 10, 5, 1965.
- [8] WAGNER, G. H., STEVENSON, F. I.: Soil. Sci. Soc. Am. Proc. 29, 43, 1965.
- [9] THENG, B. K. G., POSNER, A. M.: I. Soil. Sci. 104, 191, 1967.
- [10] THENG, B. K. G., WAKE, I. R. H., POSNER, A. M.: I. Soil. Sci. 18, 349, 1967.
- [11] RÖDIGER, R., OSTWALD, W.: Kolloid. Z. 43, 224, 1927.
- [12] BUZAGH, A., TAR, I.: Magyar Kémiai Folyóirat 63, 4—5, 132, 1957.
- [13] SIPOS S.: Szegedi Tanárképző Főiskola Tudományos Közleményei, 231, 1964.

ИНФРАКРАСНОЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦА УГЛЯ ВЕНГРИИ (III.)

Шипошнэ, Ева Кедвеш и Ш. Шипош

Авторы исследовали те изменения, которые произошли в структуре гуминовой кислоты и до сих пор не выявленного остатка в ходе изменения условий вскрытия отдельных образцов угля. Они изменили качество и концентрацию вещества-проявителя, при постоянном соблюдении времени вскрытия, прикладного напряжения и температуры. Они измеряли количество гуминовой кислоты, экстрагируемой путём повторного проявления и количество непроявленного остатка, они сделали и оценили инфракрасные спектроскопические снимки всех препаратов.

Свои наблюдения они проводили над обычными образцами, происходящими из местности Шайосентпетер. При вскрытии они употребляли растворы NaOH и Na₂CO₃ разных концентраций. Количество извлекаемой гуминовой кислоты изображается в таблице № I, а количество вскрываемого остатка без гуминовой кислоты, остающегося после повторного вскрытия во второй таблице (в граммах). Аналитические данные образца угля и двух препаратов изображается в таблице № 3. Характеристические спектральные полосы спектров авторы показывают в таблицах № 4 и 5.

Можно определить, что с помощью различных проявляющих веществ при употреблении различных конструкций среди полученных препаратов, на основе данных, полученных классическими аналитическими методами нельзя выявить значительные различия. Оценка инфракрасных спектров пригодный ускоренный метод для характеристики препаратов, показывает качество характерных свойств отвердевания и функциональных групп и можно сделать необходимые выводы об их количестве. Влияние условий вскрытия можно наблюдать, это даёт возможность получить препарат, самый пригодный для дальнейшей разработки.

INFRAROT-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG HEIMISCHER (UNGARISCHER) KOHLENPROBEN III.

Frau Éva Sipos und S. Sipos

Die Verfasser haben die Umwandlungen untersucht, die im Laufe der Freilegungsumstände der Kohlenproben in der Struktur der Huminsäure sowie des nicht freilegbaren Restes eintraten. Variiert wurden die Qualität und Konzentration des Erschliessungsmittels, die Erschliessungsdauer bei gleichbleibendem Druck und konstanter Temperatur. Gemessen wurde die Menge der mittels wiederholter Freisetzung extrahierbaren Huminsäure und des nicht aufschliessbaren Restes. Von sämtlichen Präparaten wurden Infrarot-spektroskopische Aufnahmen angefertigt und bewertet.

Die Untersuchungen erfolgten an Durchschnittsproben von Sajószentpéter. Zur Aufschliessung fanden verschieden konzentrierte NaOH- und Na_2CO_3 -Lösungen Verwendung. Die Mengen der extrahierbaren Huminsäuren sind an Tabelle 1. und der nach wiederholten Aufschliessungen zurückbleibende, huminsäurefreie Rest in g ist an Tabelle 2. ersichtlich. Die analytischen Daten der Kohlenproben und der beiden Präparate enthält Tabelle 3. Die charakteristischen Banden der Spektren veranschaulichen die Tabellen 4. und 5.

Es zeigt sich, dass zwischen den mit Hilfe der verschiedenen Aufschlussmittel bei Anwendung unterschiedlicher Konzentrationen hergestellten Präparaten aufgrund der mit den klassischen analytischen Methoden erhältlichen Daten wesentliche Unterschiede nicht feststellbar sind. Die Auswertung der Infrarot-Spektren ist eine geeignete, schnelle Methode zur Charakterisierung der Präparate, sie liefert die Qualität der charakteristischen Bindungen und Funktionsgruppen und lässt auf deren Quantität schliessen. Die Wirkung der Aufschliessungsumstände ist verfolgbar und ermöglicht es, die den Ansprüchen der weiteren Verarbeitung am besten entsprechenden Präparate darzustellen.